

## 光触媒を利用した化学物質の低減に関する研究 (2)

三好 康彦 星 純也

### 要 旨

光触媒塔と活性炭塔を直列に組み込んだ処理装置に低濃度の有害ガス（窒素酸化物とごみピット周辺のガス）を通して除去実験を実施し、次のような結果が得られた。

- (1)光触媒と活性炭を組み合わせることによって、1～2 ppmの窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）について5時間以上にわたって80%以上の除去率が得られた。
- (2)光触媒出口では二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）濃度の方が一酸化窒素（NO）濃度より高いが、活性炭出口では活性炭によってNO<sub>2</sub>がNOに還元されるため逆にNO濃度の方が少し高くなった。
- (3)光触媒と活性炭の水洗によってNO<sub>x</sub>除去率はほぼ回復した。
- (4)自動車排ガス中のNO<sub>x</sub>除去についても同様に高い除去効率が得られ、また洗浄によって除去率の回復が得られた。
- (5)ごみピット周辺のガスを装置に通すと、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド濃度について光触媒の出口の方が入口よりも常に高かった。

キーワード：光触媒、窒素酸化物とアルデヒド類、アルミエキスパンダー、ブラックライト

### 1 はじめに

光触媒反応は紫外線が当たるとラジカル（・OH）やスーパーオキシドアニオン（O<sub>2</sub><sup>-</sup>）による強力な酸化力が発生し、一酸化窒素の酸化や微量な有機化合物の酸化分解に適しているところからこの技術を環境浄化に適用することがいち早く注目されてきた。現在では低濃度窒素低減、悪臭対策、水処理、抗菌等への実用化が精力的に行われている<sup>1)~15)</sup>。

さらに酸化力以外にも超親水性の性質があることが分かっており、防曇、防滴、親水性による防汚などが研究されている。

こうした背景の中で、筆者らは微量有害物質を処理することを目的として、光触媒を処理装置として組み立て光触媒の選定、担持基盤の選択及び装置の改善を行ってきた。これらのことについては、すでに報告したように概ね次のとおりであった。

- ・酸化チタンの粒径が小さいほど酸化速度が大きくなった。
- ・焼成温度は400℃が最適であった。
- ・担持基盤はアルミエキスパンダーが良好であった。

・NO<sub>x</sub>除去率（ボンベ使用）について、連続5時間程度でSV=800/h（1m<sup>3</sup>/分）以下では80%以上あるが、SV=1600/h（2m<sup>3</sup>/分）では73%程度に低下した。しかし、NOのNO<sub>2</sub>への酸化率は90%以上であった。

・ホルムアルデヒドの除去率はSV=500～1580/hで74～83%であった。

・光触媒の水洗によって低下したNO<sub>x</sub>除去率は、ほぼ回復した。

以上の結果を踏まえて、今回、ボンベ中のNOガス（室内実験）と自動車排ガスを使用したNO<sub>x</sub>の除去とその他の有害物質の低減を目的として実施した結果を報告する。

### 2 光触媒装置の構成

光触媒装置は図1に示してあるが、基本的に前回<sup>16)</sup>報告したものと同一である。光触媒が入った2塔を直列とし、処理ガスを誘引ファンによって装置に導入するものである。今回新たに設置したNO<sub>x</sub>除去用の活性炭吸着塔は光触媒の後に設置した。

活性炭吸着塔の大きさ：230mm×230mm×170mm＝90

活性炭の種類 : 顆粒状

なお、導入ガス量は図1の左側のガス入口の面積を小さくすることによって調節した。

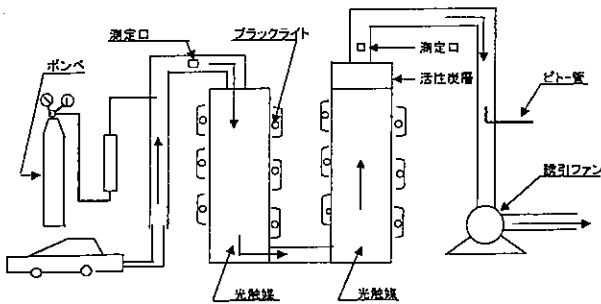


図1 光触媒実験装置

### 3 実験方法

#### (1)室内実験

ポンペに充填された濃度約1万ppmのNOガスをフローメーター(1ℓ/分)で0.2ℓ/分前後で取り出し、室内空気で希釈し1~2ppmとして試験用ガスとした。

#### (2)自動車排ガス実験

ガソリン車でアイドリング状態に維持した排ガスを空気で希釈して、1~3.5ppmにしたものをNO<sub>x</sub>試験用ガスとした。

#### (3)その他の有害ガス実験

ごみ清掃工場のごみピットの周辺の微量ガス(有機物)を試験用ガスとした。

### 4 結果と考察

#### (1)室内実験

##### ア 光触媒入口・出口における窒素酸化物の低減

窒素酸化物が光触媒(SV=1600/h)と活性炭で低減される様子を図2に示した。光触媒にNO<sub>x</sub>(約80%がNO)1~2ppm程度を含んだ試料ガスを投入し、実験開始後約5時間経過すると、当初NO<sub>x</sub>について除去率85%程度あったものがやがて70%程度まで低下した。この段階ではまだNOの除去率は90%以上あり、きわめて高かった。しかし、NO<sub>2</sub>除去率はマイナスとなり光触媒出口の方がわずかに高い濃度であった。これは生成したNO<sub>2</sub>が光触媒に吸着しきれなかったものである。

一方、SV=800/hにおける窒素酸化物除去状況を図3に示した。5時間程度の試料ガス導入でもNO<sub>x</sub>除去率は85%程度の除去率があり、NOの除去率も98%程度と高かった。またNO<sub>2</sub>除去率は33%程度であった。

8時間程度経過すると、SV=1600/hでNO<sub>x</sub>除去率が50%

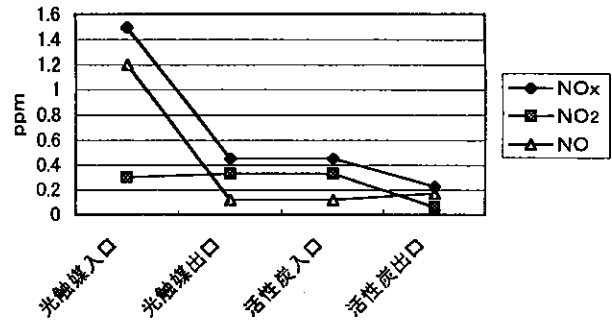


図2 光触媒SV=1600/hの窒素酸化物低減状況

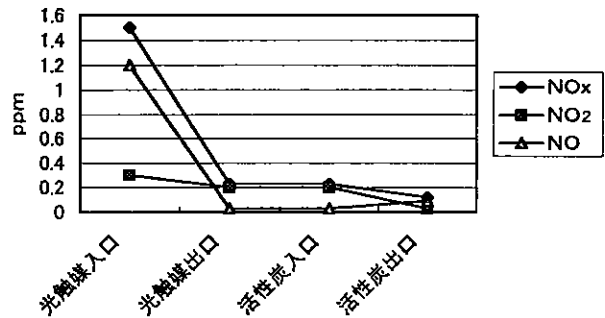


図3 光触媒SV=800/hの窒素酸化物低減状況

程度まで低下した。このときNOの除去率は74%程度であったが、NO<sub>2</sub>の除去率は光触媒による吸着能力が一層低下したためマイナス41%程度にも増加した。

一方、8時間程度経過したSV=800/hではNO<sub>x</sub>除去率は62%程度に低下した。NOとNO<sub>2</sub>の除去率はそれぞれ98%程度とマイナス57%程度であった。

#### イ 活性炭によるNO<sub>x</sub>除去率

活性炭出口における除去効率(光触媒+活性炭)を見ると、実験開始後約5時間経過すると、活性炭SV=12500/h(光触媒SV=1600/h)ではNO<sub>x</sub>除去率は当初90%程度あったものが85%程度に低下した。NO除去率は85%程度でNO<sub>x</sub>除去率と同一であった。NO<sub>2</sub>除去率は約80%程度でNO除去率より少し小さかった。

次に活性炭入口(光触媒出口)と出口においてSV=12500/hで除去効率を見ると、NO<sub>x</sub>除去率は49%程度、NO除去率マイナス42%程度、NO<sub>2</sub>除去率82%程度であった。NO濃度が活性炭の出口で高い理由はNO<sub>2</sub>が活性炭中で還元されているものである。活性炭によるNO<sub>2</sub>除去率は高いが一部NOに還元されてしまうことは、処理技術の観点から今後の課題である。

一方、活性炭SV=6250/h(光触媒SV=800/h)は、実験開始後約5時間経過すると、光触媒出口のNO<sub>2</sub>濃度がNO<sub>x</sub>中の87%程度を占めるのでNO<sub>x</sub>除去効率(光触媒+活性炭)は92%程度となった。しかし、NOについて

は活性炭の入口と出口では出口の方が前述の理由から2～5倍程度高い濃度となった。

なお、8時間以上経過すると光触媒SV=1600/hでNOx除去効率（光触媒+活性炭）は60～70%に、SV=800/hで70～80%に低下した。

### ウ 水洗後の除去効率

#### (ア)水洗及び乾燥方法

光触媒は水道水をホースで約10分程度上部から注いで洗浄した。活性炭は13ℓの水道水を繰り返し注入して洗浄した。活性炭洗浄水中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの比は2.3:1で硝酸イオンの方が多かった。

光触媒は室内に一昼夜放置して乾燥させた。活性炭も一昼夜室内空気を導入して乾燥させた。

#### (イ)光触媒の除去率

SV=1600/hにおいて光触媒入口と出口におけるNOx除去率は75%程度に上昇した。NO除去率は98%程度ときわめて高かった。しかし、生成したNO<sub>2</sub>の除去率はマイナスとなり、光触媒出口の方が高くなった。

#### (ウ)光触媒+活性炭による除去率

光触媒SV=1600/hにおいてNOx除去率は86～92%であり、ほぼ回復したと言える。活性炭の入口と出口で見ると、入口よりも出口のNO濃度が約3倍程度高くなっていた。

### (2)自動車排ガス実験

#### (ア)水洗・乾燥前除去率

自動車排ガスを外気で概ね1～3.5ppmに希釈して光触媒処理装置に導入した。SV=1600/hで、NOx除去率（光触媒+活性炭）が79～89%であった。試料ガス濃度が3.5ppm以上の高濃度になると除去率は80%以下となった。SV=800/hでは90%以上の高い除去率が得られた。

次に8時間以上希釈試料ガスを導入して除去率がSV=1600/hで約64%低下した時点で希釈試料ガスの導入を中止し、光触媒と活性炭を洗浄した。

#### (イ)水洗及び乾燥方法

200ℓ程度のタンクに水道水を満たして光触媒又は活性炭を沈めて洗浄し、一回の洗浄には約10分かけ、次にその洗浄水は取り替え、それを5回繰り返した。

乾燥は先述したように室内空気で一昼夜導入して行った。

#### (ウ)乾燥後の除去率

光触媒SV=1600/h、入口濃度約1.90ppmでNOx除去率（光触媒+活性炭）は91%程度であった。光触媒SV=800/hでは93%程度で高い回復率を示した。室内実験におけるよりもNOx除去効率が高い理由は洗浄が十分行われ、光触媒や活性炭の表面に硝酸イオンや亜硝酸イオンがほとんど洗い流されたことによるものと予想される。

また、自動車排ガス中に含まれる炭化水素の影響によるNOx除去率の低下は特に見られなかった。

次に引き続き実験開始後8時間以上希釈試料ガスを装置に導入して光触媒SV=1600/hでNOx除去率が約66%程度まで低下した時点で再び同様な操作を繰り返した。乾燥後、SV=1600/h、入口濃度約1.89ppmでNOx除去率が89%程度であった。この除去率は前回の水洗の時よりもわずかに小さいがほぼ同様とみてよい。また、SV=800/hでは93%程度と高い値であった。

### (3)有機化学物質の除去実験

M市のごみ焼却施設のごみピットの近傍に光触媒装置を搬入して、ごみピットから発生する有機化学物質との反応状態の実験を試みた。ただし、光触媒装置から活性炭吸着塔は取り外した。

図4にはキャニスターによって採取した試料（SV=400/

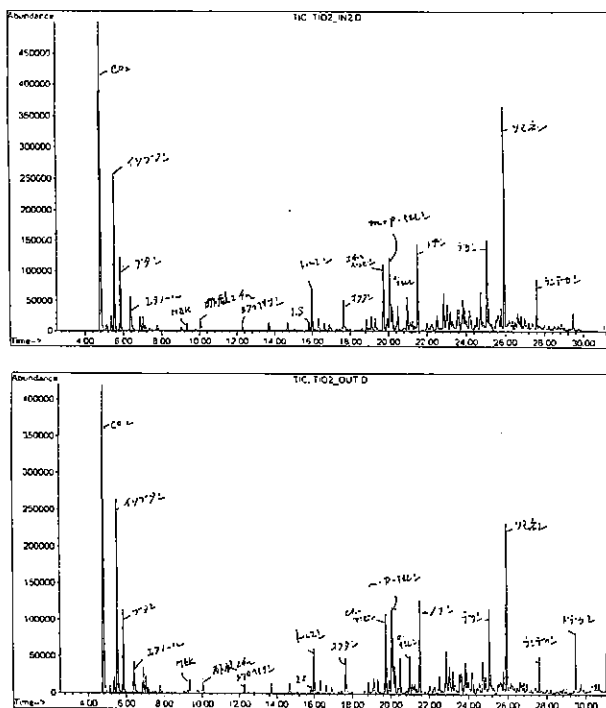


図4 GC/MSによる成分分析

この図から分かるように各有機化学物質のピーク値の減少が見られないので、ほとんど除去されていないことが明らかである。

次にホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを固体吸着法 (DNPH)で測定した結果を表1に示した。すべての測定において光触媒出口の濃度の方が高くなった。これは光触媒の表面でアルデヒド類は二酸化炭素と水に酸化分解されるが、同時に他の有機化合物が酸化されてアルデヒド類が生成され、生成速度の方が酸化分解速度より大きいために、結果的に光触媒出口の方のアルデヒド類濃度が高くなったものである。

なお、光触媒表面でアルデヒドが生成するメカニズムは、光化学反応と同様に・OHラジカルが中心的な役割を果たしているため、例えば、GC/MSで検出されたエチルアルコールとの反応では次のように考えられる。

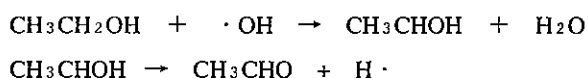


表1 光触媒入口・出口のアルデヒド類濃度

	ホルムアルデヒド		アセトアルデヒド	
	入口 (ppm)	出口 (ppm)	入口 (ppm)	出口 (ppm)
No.1	0.017	0.270	0.165	2.223
No.2	0.017	0.257	0.176	1.742

測定条件：ガス流入量 0.5m<sup>3</sup>/分 (光触媒= 420/h)

#### 4 まとめ

##### (1)窒素酸化物

光触媒TiO<sub>2</sub>とゼオライト (バインダー) を、表面積の大きいアルミエキスパンダーに担持させ全部で20枚を組み込んだ光触媒塔と活性炭塔を直列に配置した装置に1~2 ppm前後に調節した窒素酸化物を導入して除去実験を行った結果次のことが明らかになった。

ア 光触媒によるNO<sub>x</sub>除去効率はSV=1600/hにおいて、5時間程度で処理効率は70%程度に低下するが、NO→NO<sub>2</sub>の酸化効率90%以上ありはほとんど低下しないこと。

イ 光触媒と活性炭の組み合わせによって5時間以上にわたってNO<sub>x</sub>除去率は80%程度が得られた。

ウ 光触媒出口ではNO<sub>2</sub>濃度の方がNO濃度より高いが、活性炭出口では活性炭によってNO<sub>2</sub>がNOに還元されるため逆にNO濃度の方が少し高くなった。

エ 光触媒と活性炭の水洗によってNO<sub>x</sub>除去率はほぼ回復した。

オ 自動車排ガス中のNO<sub>x</sub>除去についても同様に高い除去効率が得られ、また洗浄によって除去率の回復が

得られた。

##### (2)有機化学物質

清掃工場のゴミピット周辺の臭気ガスを光触媒塔に導入して有機化学物質の反応状況の実験を試みた結果次のことが明らかになった。

ア 光触媒では多くの有機化学物質はほとんど除去されないこと。

イ アルデヒド類については光触媒出口濃度の方が入口濃度よりも高くなった。

#### 引用文献

- 藤島昭：酸化チタン光触媒の新しい流れ、環境管理、Vol.32、No8、p.1~6 (1996)
- 竹内浩士、他：光触媒による環境大気浄化と低濃度脱硝技術、環境管理、Vol.32、No.8、p.7~14 (1996)
- 橋本和和、他：光触媒反応による水の浄化、用水と廃水、Vol.36、No.10、P.5~11(1994)
- 田中啓一：光触媒を用いた排水・地下水の浄化処理：環境管理、Vol.32、No.8、p.15~20(1986)
- 藤田和明、他：光触媒を利用した機能性繊維の開発：第4回シンポジウム光触媒反応の最近の展開、p.48~49(1997)
- 田原英男、他：光触媒を利用した大気浄化ポーラスコンクリート、第4回シンポジウム光触媒反応の最近の展開、p.116~117(1997)
- 杉山康成、他：NO<sub>x</sub>浄化機能を付与したコンクリート2次製品、第4回シンポジウム光触媒反応の最近の展開、p.110~111(1997)
- Takeshi Ibusuki and Koji Takeuti : Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, Journal of Molecular Catalysis ,88,p.93~102(1994)
- T. Watanabe,E.Kojima,K.Norimoto,Y.Saeki, Fabrication of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Tile and Its Practical Application,FOURTH EURO CERAMICS ,Vol.11,p.175~180(1995)
- 富岡英和、他：第6回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、p.122~123(1999)
- 村澤貞夫：光触媒を利用した脱臭処理、環境管理、Vol.32、No.8、p.21~26(1996)
- 砂田香矢及、他：大腸菌細胞の変化からみたTiO<sub>2</sub>光触媒の抗菌効果、第4回シンポジウム光触媒反応の

最近の展開、p.72~73(1997)

13)中田信之、他：第4回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」、p.132~133(1997)

14)久永輝明、他：半導体粉末を触媒としたテトラクロロエチレンの光分解：水処理技術、28; p.445~449 (1987)

15)田中啓一、他：フェノール類の光触媒法による分解水処理技術、32、p.581~585(1991)

16)三好康彦、他：東京都環境科学研究所年報、p.177~182(1999)

## A Study of Chemical Substance Reduction by Photo-catalyst (2)

Yasuhiko Miyoshi and Junya Hoshi

### Summary

A method to remove low concentration nitrogen oxides (NOx) and gaseous aldehydes using photo-catalyst was tested. The experimental equipment combined a photo-catalyst tower, energized by a black-light, with an activated charcoal tower. Ambient aldehydes from the nearby garbage pit of a municipal incinerator and NOx in ambient air and automotive exhaust were tested. The results were as follows:

- (1) By combining a photo-catalyst with an activated charcoal, a NOx removal rate of more than 80% was maintained for five hours or more.
- (2) The concentration of NO<sub>2</sub> was higher than NO at the outlet of the photo-catalyst tower, while the concentration of NO became slightly higher than NO<sub>2</sub> at the outlet of activated charcoal tower, due to NO<sub>2</sub> reduction by activated charcoal.
- (3) The reduced removal rate of NOx was reversed almost completely with water washing of the photo-catalyst and activated charcoal.
- (4) For automotive exhaust gas, similar NOx removal rates were obtained. The reduced removal rate was also reversed by water washing.
- (5) The concentration of acetaldehyde and formaldehyde, however, increased at the outlet of the photo-catalyst tower.

**Keywords:** photo-catalyst, NOx, aldehydes, aluminum expander, black-light